

United States Patent [19]

Kerner et al.

[11] Patent Number: 4,514,231

[45] Date of Patent: Apr. 30, 1985

[54] NATURAL OXIDIC OR SILICATE FILLER
MODIFIED ON THE SURFACE, A PROCESS
FOR ITS PRODUCTION

[75] Inventors: Dieter Kerner; Peter Kleinschmit,
both of Hanau; Alan Parkhouse,
Wesseling; Siegfried Wolff,
Bornheim-Merten, all of Fed. Rep. of
Germany

[73] Assignee: Degussa Aktiengesellschaft,
Frankfurt am Main, Fed. Rep. of
Germany

[21] Appl. No.: 602,768

[22] Filed: Apr. 23, 1984

[30] Foreign Application Priority Data

Apr. 23, 1983 [DE] Fed. Rep. of Germany 3314742

[51] Int. Cl. C09C 3/12; C08K 9/06;
C08L 21/00

[52] U.S. Cl. 106/309; 106/288 Q;
106/290; 106/300; 106/308 Q; 106/308 N;
523/212; 523/213

[58] Field of Search 523/212, 213; 106/290,
106/288 Q, 308 N, 309, 308 Q, 300

[56]

References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

3,227,675	1/1966	Papelos	260/41
3,567,680	3/1971	Iannicelli	
3,873,489	3/1975	Thurn et al.	524/493
3,994,742	11/1976	Russell et al.	523/213
4,076,550	2/1978	Thurn et al.	106/288 Q
4,128,438	12/1978	Wolff et al.	523/213
4,222,915	9/1980	Wolff et al.	524/432
4,229,333	10/1980	Wolff et al.	524/575
4,278,585	7/1981	Stacy et al.	524/262
4,278,587	7/1981	Wolff et al.	524/262
4,359,342	11/1982	Stacy et al.	106/308 N
4,373,041	2/1983	Woods et al.	524/270
4,376,184	3/1983	Itoh et al.	524/492
4,400,485	8/1983	Mukamal et al.	523/213
4,431,704	2/1984	Springer	524/566
4,436,847	3/1984	Wagner	523/212

Primary Examiner—Herbert J. Lilling

Attorney, Agent, or Firm—Cushman, Darby & Cushman

[57]

ABSTRACT

The invention is directed to the modification of natural oxidic or silicate fillers with water insoluble sulfur containing organosilicon compounds. For this purpose, the fillers are converted into an aqueous suspension and treated with the organosilicon compounds, in a given case in the presence of an emulsifier.

16 Claims, No Drawings

NATURAL OXIDIC OR SILICATE FILLER MODIFIED ON THE SURFACE, A PROCESS FOR ITS PRODUCTION

BACKGROUND OF THE INVENTION

The invention is directed to natural oxide or silicate fillers modified with organosilicon compounds, a process for their production and their use in vulcanizable rubber mixtures.

It is known to treat oxide surfaces with organosilicon compounds in order to improve the bond between oxidic filler and organic polymers of the most different chemical composition through this pretreatment and accordingly to improve the reinforcing properties of the filler.

For example, for this purpose the organosilicon compound can be dissolved in an organic solvent and this solution treated subsequently, e.g., with clay, Papelos, U.S. Pat. No. 3,227,675, the entire disclosure of which is hereby incorporated by reference and relied upon.

It is known from Iannicelli, U.S. Pat. No. 3,567,680, the entire disclosure of which is hereby incorporated by reference and relied upon, to modify kaolin suspended in water with mercapto and aminosilanes. The organosilicon compounds concerned, however, are watersoluble in the amounts needed for the modification so that even in this case the treatment of the filler is carried out from a solution.

The problem of the invention was to find oxidic or finely divided oxidic or silicate fillers modified with water insoluble organosilicon compounds, which are compatible with rubbers and a process for their production which despite the water insolubility can be worked in aqueous phase without a solvent.

SUMMARY OF THE INVENTION

The invention is directed to natural oxidic or silicate fillers which are compatible with rubbers and which are modified on the surface with at least one organosilicon compound which is water insoluble and has the formula (I):



where

R is an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, i.e., methyl to butyl including all of the isomers, or is a C₁-C₄-alkyl-C₁-C₄-alkoxy group or a phenyl group and R¹ is an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms or the phenyl group, all of the R and R¹ groups can be the same or different,

n is 0, 1, or 2,

Alk is a divalent, straight or branched hydrocarbon group having 1 to 6 carbon atoms,

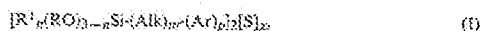
m is 0 or 1,

Ar is an arylene group having 6 to 12 carbon atoms in the rings,

p is 0 or 1 with the proviso that p and m cannot simultaneously be zero, and x is a number from 2 to 8.

The invention is further directed to a process for the production of modified natural oxide or silicate fillers which comprises

(a) emulsifying in water a water insoluble organosilicon compound of the formula:



in a given case in the presence of a surface active material,

(b) with stirring mixing this emulsion with aqueous suspension of a finely divided oxide or silicate filler or a mixture of such fillers at a temperature of 10° to 50° C., preferably room temperature,

(c) heating the mixture in a given case to a temperature of 50° to 100° C., preferably from 60° to 80° C., and

(d) after 10 to 120 minutes, preferably 30 to 60 minutes, filtering off the modified filler and drying the suspension at a temperature of 100° to 150° C., preferably 105° to 120° C., or spray drying the suspension.

The organosilicon compound of formula (I) can be emulsified in water either individually or as a mixture of different compounds. If the total amount of these compounds after mixing with the suspension amounts to less than 3 weight % (based on the aqueous suspension), there is added a surface active substance to aid the formation of the emulsion.

This is no longer necessary at concentrations of organosilicon compound (or compounds) of 3 weight % or above, although it can be helpful.

The emulsion is preferably produced at room temperature. However, there are also suited temperatures which extend up to the boiling point of the aqueous emulsion.

The concentration of the organosilicon compound (or compounds) in the emulsion produced preferably amounts to 10 to 80 weight %, preferably 20 to 50 weight %, based on the total amount of emulsion.

The pH of the emulsion as well as the pH of the filler suspension after mixing with the emulsion is in the weakly acid or weakly alkaline range, preferably at a pH of about 7.

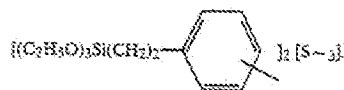
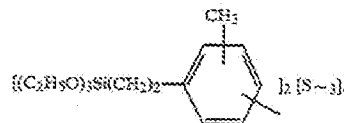
By water insoluble is meant:

After the mixing of the emulsion (without surface active material) with the suspension of the filler in the desired pH and concentration ranges, there is formed around the filler particles no clear solution of organosilicon compound or compounds. Rather, there remains the separate water phase and organosilicon compound phase. The oligosulfidic organosilanes of the above-stated formula (I) are known and can be produced by known processes. For example, as preferably employed organosilanes, there are included those that are producible, e.g., according to Belgium Pat. No. 787,691, e.g., bis-(trialkoxysilyl-alkyl)-oligosulfides such as bis-(trimethoxy-, -triethoxy-, -trimethoxyethoxy-, -tripropoxy-, -tributoxy-, -tri-*i*-propoxy- and -tri-*i*-butoxy-silylmethyl)-oligosulfides, namely particularly the di-, tri-, tetra-, penta-, hexasulfide etc., furthermore, bis-(2-trimethoxy-, -triethoxy-, -trimethoxyethoxy-, -tripropoxy- and -tri-*n*- and -*i*-butoxy-ethyl)-oligosulfide especially the di-, tri-, tetra-, penta-, hexasulfide etc., additionally the bis-(3-trimethoxy-, -triethoxy-, -trimethoxyethoxy-, -tripropoxy-, -tri-*n*-butoxy- and tri-*i*-butoxy-silylpropyl)-oligosulfides namely again the di-, tri-, tetrasulfide up to the octasulfides, furthermore the corresponding bis-(3-trialkoxysilylisobutyl)-oligosulfides, the corresponding bis-(4-trialkoxysilylbutyl)-oligosulfides. Again, there are preferred among those chosen, relatively simply constructed organosilanes of formula (I) including the bis-(3-trimethoxy-, -triethoxy- and tripropoxysilylpropyl)-oligosulfides, namely di-, tri-, tetra- and pentasulfides, especially the triethoxy compounds having 2, 3, or 4 sulfur atoms and their mixtures. In formula (I), Alk is a divalent, straight or branched hydrocarbon group, preferably a saturated

3

alkylene group with a straight carbon chain having 1 to 4 carbon atoms.

There are also especially suited the silanes having the following structural formulae:



Methoxide analogues are producible according to German As No. 2558191.

As surface active materials, there are preferably used non-ionic, cationic, and anionic surfactants. Their concentration in the emulsion is 1 to 7 weight %, preferably 3 to 5 weight %.

Examples of these types of surfactants are alkylphenolpolyglycol ethers, e.g., nonylphenolpolyethylene glycol ether having 8, 12, or 20 ethylene oxide units or octylphenolpolyethylene glycol having 10, 12, or 20 units, alkylpolyglycol ethers, e.g., polyethyleneglycol lauryl ether having 10 to 20 ethylene oxide units, polyglycols, e.g., polyethylene glycol molecular weight 2000, alkyltrimethylammonium salts, e.g., octadecyl trimethyl ammonium chloride, lauryl trimethyl ammonium chloride, or cetyl trimethylammonium bromide, dialkyldimethyl ammonium salts, e.g., cetyl ethyl dimethyl ammonium bromide, alkylbenzyltrimethyl ammonium salts, e.g., lauryl benzyl dimethyl ammonium chloride, alkylbenzenesulfonates, e.g., sodium dodecylbenzenesulfonate or sodium decylbenzenesulfonate, alkylhydrogensulfates, alkylsulfates, e.g., sodium lauryl sulfate or sodium oleyl sulfate.

The natural fillers to be modified as well as mixtures of two or more of these fillers are known per se as fillers in the rubber technology. An essential prerequisite for their use is the presence of OH groups on the surface of the filler particles which can react with the alkoxy groups of the organosilicon compounds. It is a matter of oxidic and silicate fillers which are compatible with rubbers and which have the necessary fine particle size for this purpose.

There are particularly suited as natural silicates kaolins or clays. However, there can also be employed kieselguhr or diatomaceous earths.

There may be mentioned, for example, as oxidic fillers aluminum oxide (alumina), aluminum hydroxide or trihydrate and titanium dioxide, which are obtained from naturally occurring sources.

The emulsion is mixed in such amount with the filler suspension that the concentration of organosilicon compound is 0.3 to 15 weight %, preferably 0.3 to 2 weight %, based on the amount of filler.

The modified filler contains 0.3 to 15 weight %, preferably 0.3 to 2 weight % of the organosilicon compounds based on the dry filler.

They are particularly suitable for use in vulcanizable and moldable mixtures which are produced according to customary processes in the rubber industry.

4

There has not been found a disadvantage effect of the surface active materials which in certain cases are adsorbed on the surfaces of the filler.

There are included in the suitable types of rubber all those rubbers (and mixtures of such rubbers) containing double bonds and which are cross-linkable with sulfur as well as with vulcanization accelerators to elastomers. Especially these include the halogen-free types of rubber, preferably so-called diene elastomers. There may be mentioned, for example, as within these types of rubber natural and synthetic rubbers which optionally are oil extended, such as natural rubber, butadiene rubber (polybutadiene), isoprene rubber (polyisoprene), butadiene-styrene rubber, butadiene-acrylonitrile rubber, butyl rubber, terpolymers of ethylene, propylene and for example non-conjugated dienes, e.g., cyclooctadiene or norbornadiene. Further, the following additional rubbers are considered for rubber mixtures with the rubbers mentioned.

Carboxyl rubbers, epoxide rubbers, transpolyen-tamer, halogenated butyl rubber, rubbers based on 2-chlorobutadiene, ethylene-vinyl acetate copolymers, ethylene-propylene copolymers, in a given case also chemical derivatives of natural rubber as well as modified natural rubber. Preferably, there are employed natural rubber and polyisoprene rubber (i.e., synthetic polyisoprene), namely alone or in mixtures with each other and/or at times in mixtures with the above-mentioned rubbers.

The modified filler is mixed in such amount that the parts by weight of the organosilicon compounds contained on it is 0.3 to 10 weight %, preferably between 0.3 and 2 weight % based on the rubber portion.

Thereby, there is naturally considered the prescribed total portion of filler in the vulcanizable rubber mixture.

This means that either the total amount of filler added or only a partial amount can be modified. In the latter case then, the missing portion is mixed in in unmodified form.

The modified fillers produced according to the invention in the vulcanized rubber mixtures lead to a clear improvement of the technical properties of the rubber in comparison to mixtures in which the organosilicon compound and the filler are worked in separately.

There is also shown the superiority of rubber vulcanizates which contain fillers produced according to the invention compared to vulcanizates with a filler which was modified with a water soluble organosilicon compound.

Unless otherwise indicated, all parts and percentages are by weight.

The compositions can comprise, consist essentially of, or consist of the stated materials and the process can comprise, consist essentially of, or consist of the stated steps with the recited materials.

DETAILED DESCRIPTION

The modified filler was tested in the following rubber mixtures.

Test Recipe 1 - Natural Rubber		
SMR 5, ML 4 = 68		100
Filler		100
ZnO, RS		5
Stearic Acid		2
Agaric Stalbe		1
(alkylated diphenylamine)		
Circos Light R.P.A.		4

-continued

Test Recipe 1 - Natural Rubber	
(hydrocarbon oil)	
MBTS	1.25
Sulfur	2.75

Test Recipe 2 - SBR 1500	
Ameripol 1502	100
Filler	150
ZnO, RS	3
Stearic acid	1
D.E.G.	3
(diethyl guanidine)	
TMTD	0.1
(tetramethylthiuramdisulfide)	
MBTS	1.5
(2,2'-diethiobisbenzothiazole)	
Sulfur	2

The following products were used as emulsifiers, organosilicon compounds, and fillers.

Emulsifiers	
Marlophen 812 = (CWH)	Nonylphenolpolyglycoether (12 ethyleneoxide units)
Marlophen 820 = (CWH)	Nonylphenolpolyglycoether (20 ethyleneoxide units)
Marlowet GFW = (CWH)	Alkylphenolpolyglycoether
Barquat MB 80 = (Lonza)	Alkyldimethylbenzylammoniumchloride
Organosilicon compound	
Si 69 = (Ogussa)	Bis-3-(triethoxysilyl)propyl-tetraulfane
A 189 = (Union Carbide)	Mercapropyltrimethoxysilane
Clays	
Suprex Clay, (Huber)	Hexafil (ECC), HEWP (ECC), Speswhite (ECC)

To evaluate the rubber technical properties of the vulcanizate, the following values were determined:

Tension value = Modulus	according to	DIN 53504
Firestone Ball Rebound	according to	AD 20245
Abrasion resistance	according to	DIN 53516
Compression Set E	according to	ASTM D 395
GOODRICH Flexometer	according to	ASTM D 823A

EXAMPLE 1

Si 69 was added with vigorous stirring to an aqueous tensile (surfactant) solution having a concentration of 40 g/l so that the concentration of Si 69 in the emulsion formed was 90 g/l. Immediately after the preparation, 200 ml of this emulsion were added at 40° C. with stirring to a suspension of 6 kg of Suprex clay in 25 kg of water. The suspension was heated to 85° C., subsequently filtered and dried. In a test, the heating was eliminated. The dried material was first ground on a tooth disc mill and subsequently on a pinned disc mill.

A summary of the emulsifiers used and the results produced with these in natural rubber and synthetic rubber expressed by the Modulus 300 is given in Table 1. It can be established that a distinct increase in performance is produced with all the emulsifiers used compared to the reference mixture having an untreated Suprex Clay.

There is shown in Example 2 that besides the improved handleability of the modified fillers compared to adding silane during the mixing into the rubber matrix there can be produced an increase in performance.

EXAMPLE 2

The procedure was analogous to that in Example 1. There was employed as the emulsifier Marlophen 812. There was applied either 0.3 or 0.45 parts by weight of silane to 100 parts by weight of Suprex Clay. For comparison besides the water insoluble Si69, there was used in these same amounts water soluble A189. The products obtained thereby were again worked into natural and synthetic rubber. For comparison, Si69 in the corresponding concentrations was directly worked into the rubber mixtures. Table 2 shows the results obtained. It can be seen that with the water insoluble Si69, there was a modification of the filler which exceeded the separate addition into the rubber mixture.

In Example 3, there is shown the mode of operation with additional fillers.

Three different fillers in aqueous suspension were modified with 0.5 parts by weight of Si69 based on 100 parts by weight of filler. There was added at room temperature with stirring an emulsion of 80 grams of Si69 in 200 ml of a solution of Marlowet GFW having a concentration of 40 g/l to a suspension of 16 kg of Hexafil in 20 kg of water. After half an hour, the suspension was poured on a metal sheet and dried in a drier. The working up was carried out as in Example 1. The same process was carried out with HEWP, in which case a part of the amount added was changed as follows: 15 kg of HEWP, 86 kg of water, 75 grams of Si69.

As a third experiment, there was brought to reaction 30 kg of a prepared specific Speswhite slurry (= 1.67 g/cm³, solids content 1.1 g/ml) with 100 grams of Si69 in 200 ml of Marlowet GFW-solution (concentration 40 g/l). The test results in natural and synthetic rubber are shown in Table 3. Here also there is noted a clear increase in the moduli.

Besides the improvement of the moduli, there are also improved other important rubber technical data by using the process of the invention. This is illustrated by Example 4.

EXAMPLE 4

Speswhite slurry as described in Example 3 was modified with various amounts of Si69. Based on 100 parts by weight of filler, there was employed 0.5, 1, 1.8, 2.6, and 3.5 parts by weight of Si69. For this purpose, the corresponding amounts of Si69 were added to the 200 ml Marlowet CFW solution. At the highest concentration of 3.5 parts by weight, the tenside (surfactant) was omitted since this relatively large amount did not require any additional dissolving intermediary. As a comparison material, there was worked up in the same manner a Speswhite slurry without any further additives. The working up was carried out as described in the previous examples. The rubber technical data in natural and synthetic rubber are set forth in Tables 4 and 5. By the addition of larger amounts of Si69 over 0.5 parts by weight there is able to be produced further improvements of the properties.

TABLE 1

Operation of Different Surfactants In The Modification of Suprex Clay With Si69		
Modulus 300		
Tenside	Natural Rubber	Synthetic Rubber
Marlophen 812	9.6	7.4
Marlophen 812 ⁽¹⁾	9.3	7.6
Marlophen 820	9.9	8.7
Marowet GFW	9.6	9.2
Barguar MB 80	10.1	9.6
Sodiumdodecyl- sulfate	9.4	7.7
Alkylbenzene- sulfonate	9.8	7.6
Reference Mixture (Untreated Clay)	8.5	5.0

⁽¹⁾ Suspending was stirred at room temperature.

TABLE 2

Comparison of the Separate Addition of Silane To The Rubber Mixture With the Modified Suprex Clay			
Modulus 300			
	Parts by Weight Silane	Natural Rubber	Synthetic Rubber
Suprex Clay	0	7.5	4.6
Suprex Clay	0.3 Si69	8.1	7.1
Suprex Clay	0.45 Si69 separate addition	8.6	6.2
Suprex Clay modified with	0.3 Si69	8.9	8.6
Suprex Clay modified with	0.45 Si69	9.6	10.0
Suprex Clay modified with	0.3 A 189	8.3	6.9
Suprex Clay modified with	0.45 A 189	8.3	7.1

TABLE 3

Increase of the Moduli of Different Fillers In Comparison To Unmodified Fillers				
	Natural Rubber		Synthetic Rubber	
	Modulus 100	Modulus 300	Modulus 100	Modulus 300
Hexafil modified ¹	3.8	11.2	5.4	8.3
Hexafil unmodified	3.3	8.6	4.1	8.2
HEWP modified ¹	3.6	11.7	3.9	12.8
HEWP unmodified	3.5	8.9	3.5	6.3
Speswhite modified ¹	9.5	nicht- mehr meßbar	9.9	nicht- mehr meßbar
Speswhite unmodified	6.7	12.7	6.4	8.0

¹ According to Example 3.

TABLE 4

Modified Speswhite In Natural Rubber						
Parts By Weight Si 69	Modulus 100	Abrasion Resistance	Com- pression Set	Firestone Ball Rebound	Goodrich Flexometer	
0	6.7	332	55.8	53.5	149	
0.5	9.5	267	35.9	53.5	111	
1	10.7	298	33.0	53.8	103	
1.8	10.7	290	31.6	54.0	100	
2.6	11.0	265	30.0	55.6	96	
3.5	11.3	254	28.3	55.9	95	

TABLE 5

Modified Speswhite In Synthetic Rubber						
Parts By Weight Si 69	Modulus 100	Abrasion Resistance	Com- pression Set	Firestone Ball Rebound	Goodrich Flexometer	
0	6.4	271	46.6	36.5	Thermally Destroyed	

TABLE 5-continued

Modified Speswhite In Synthetic Rubber						
Parts By Weight Si 69	Modulus 100	Abrasion Resistance	Com- pression Set	Firestone Ball Rebound	Goodrich Flexometer	
5					After 10 Minutes	
0.5	9.9	256	25.6	37.9	194	
10	1	10.8	256	22.0	141	
	1.8	11.5	280	21.5	127	
	2.6	12.1	238	19.6	117	
	3.5	11.9	261	19.3	123	

EXAMPLE 5

There was tested the influence of the emulsifier on the properties of the clay.

TABLE 6

Modulus 300 (mPa)				
(a) Clay (un- treated)	(b) Clay + Si69	(c) Clay + GFW	(d) Clay + Si69 + GFW	
Recipe 1 (Natural Rubber)	7.7	8.2	7.7	9.1
Recipe 2 (SBR 1500)	5.5	6.7	5.7	8.5

It shows that the emulsifier has no influence on the rubber technical properties of the clay as, for example, can be seen from the Modulus 300 (samples a, c).

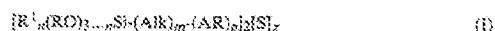
The modification of clay with Si69 in dispersions which contain less than 3 weight % Si69 based on the amount of the dispersion but which contain no emulsifier indeed lead to a certain improvement of the Modulus 300 value (sample b). However, this cannot lead to the good values which are produced by using Si69 in the same concentration in combination with an emulsifier filler (sample d) because of the insufficient distribution of the Si69 in the filler dispersion.

The entire disclosure of German priority application No. P.3314742.6 is hereby incorporated by reference.

What is claimed is:

1. A process of preparing a surface modified natural oxitic or silicate filler which comprises

(a) emulsifying in a water insoluble organosilicon compound of the formula



where

R is an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, or is a C₁-C₄-alkyl-C₁-C₄ alkoxy group or a phenyl group and R¹ is an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms or the phenyl group,

n is 0, 1, or 2,

Alk is a divalent straight or branched hydrocarbon group having 1 to 6 carbon atoms,

m is 0 or 1,

Ar is an arylene group having 6 to 12 carbon atoms in the rings,

p is 0 or 1 with the proviso that p and m cannot simultaneously be zero, and x is a number from 2 to 8,

(b) with stirring mixing this emulsion with an aqueous suspension of a finely divided oxitic or silicate

- filler or a mixture of such fillers at a temperature of 10° to 50° C.,
- (c) heating the mixture to a temperature of 50° to 100° C., and
- (d) after 10 to 120 minutes, filtering off the modified filler and drying the suspension at a temperature of 100° to 150° C., or spray drying the suspension.
2. A natural oxidic or silicate filler according to claim 1 where n is 0, Alk is an alkylene group of 1 to 4 carbon atoms, m is 1, p is 0, R¹ is an alkyl group of 1 to 4 carbon atoms.
3. A natural oxidic or silicate filler according to claim 2 where all three R¹ groups are ethyl, Alk is an alkylene group of 2 to 4 carbon atoms, and x is a number from 2 to 4.
4. A natural oxidic or silicate filler according to claim 3 where the organosilane compound is bis-3-(triethoxysilyl)-propyl tetrasulfane.
5. A natural oxidic or silicate filler according to claim 4 wherein the filler is clay, kaolin, kieselguhr, diatoma-

- ceous earth, aluminum oxide, aluminum hydroxide, aluminum trihydrate, or titanium dioxide.
6. A natural oxidic or silicate filler according to claim 1 wherein the filler is clay, kaolin, kieselguhr, diatomaceous earth, aluminum oxide, aluminum hydroxide, aluminum trihydrate, or titanium dioxide.
7. A natural oxidic or silicate filler according to claim 1 wherein the filler contains 0.3 to 15 weight % of the organosilicon compound based on the dry filler.
8. A natural oxidic or silicate filler according to claim 7 wherein the filler contains 0.3 to 2 weight % of the organosilicon compound based on the dry filler.
9. A process according to claim 1 wherein a surface active material is present during the emulsification.
10. A process according to claim 1 wherein the emulsification is carried out in the absence of a surface active agent and the concentration of the organosilicon compound is less than 3 weight %.
- * * * * *

25

30

35

40

45

50

55

60

65

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59—206469

⑫ Int. Cl.³

C 09 C 3/12

// C 08 K 9/04

識別記号

CAM

庁内整理番号

7102—4 J

6681—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月22日

発明の数 2

審査請求 有

(全 8 頁)

⑭ 表面で少くともオルガノ珪素化合物で変性されている天然の酸化物又は珪酸塩の填料及びその製造法

⑮ 特 願 昭59—80376

⑯ 出 願 昭59(1984)4月23日

優先権主張 ⑰ 1983年4月23日 ⑱ 西ドイツ (DE) ⑲ P3314742.6

⑳ 発 明 者 デイーター・ケルナー

ドイツ連邦共和国ハノウ1アム・ヘクセンブファート21

㉑ 発 明 者 ペーター・クラインシュミット

ドイツ連邦共和国ハノウ9ヴィルダウシュトラッセ19

㉒ 発 明 者 アラン・パルクハウゼ
ドイツ連邦共和国ヴェセリング・ブツサルトヴェーク31

㉓ 発 明 者 ジークフリート・ヴォルフ
ドイツ連邦共和国ボルンハイム-メルテン・ヴァイアーシュエトラッセ28

㉔ 出 願 人 デグツァ・アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国フランクフルト・アム・マイン・ワイスフラウエンシュトラッセ9

㉕ 代 理 人 弁理士 矢野敏雄 外1名

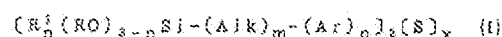
明 細 書

1 発明の名称

表面で少くともオルガノ珪素化合物で変性されている天然の酸化物又は珪酸塩の填料及びその製造法

2 特許請求の範囲

1. 表面で少くともオルガノ珪素化合物で変性されている天然の酸化物又は珪酸塩の填料において、この化合物は水に不溶であり、式(I):

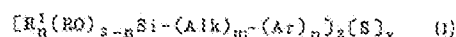


(式中 R 及び R¹ は炭素原子 1~4 個を有するアルキル基、フェニル基を表わし、この場合すべての R 及び R¹ 基はそれぞれ同一又は異なるものであつてもよく、R は C₁~C₄-アルキル-C₁~C₄-アルコキシ基を表わし、n は 0, 1 又は 2 であり、Alk は炭素原子 1~6 個を有する 2 個の直鎖状又は分枝状炭化水素基を表わし、m は 0 又は 1 であり、Ar は炭素原子 6~12 個を有するアリーレン基を表

わし、p は 0 又は 1 であるが、p と m とは同時に 0 ではなく、x は 2~8 である) に対応する填料。

2. 表面で少くともオルガノ珪素化合物で変性されている天然の酸化物又は珪酸塩の填料を製造する方法において、

(a) 式(I):



(式中 R 及び R¹ は炭素原子 1~4 個を有するアルキル基、フェニル基を表わし、この場合すべての R 及び R¹ 基はそれぞれ同一又は異なるものであつてもよく、R は C₁~C₄-アルキル-C₁~C₄-アルコキシ基を表わし、n は 0, 1 又は 2 であり、Alk は炭素原子 1~6 個を有する 2 個の直鎖状又は分枝状炭化水素基を表わし、m は 0 又は 1 であり、Ar は炭素原子 6~12 個を有するアリーレン基を表わし、p は 0 又は 1 であるが、p と m とは同時に 0 ではなく、x は 2~8 である) のオル

ガノ珪素化合物少くとも80重量%までを、水に場合により界面活性剤の存在で乳化させ、

(b) このエマルジョンを、天然の酸化物又は珪酸塩の填料の水懸濁液と、懸濁液中に填料に対して式(1)のオルガノ珪素化合物0.3～1.5重量%が含まれているように温度10～50℃で撹拌しながら混合し、

(c) 場合により混合物を温度50～100℃で加熱し、

(d) 10～120分間後に填料を濾別し、100～150℃で乾燥するか又は懸濁液を噴霧乾燥することを特徴とする填料の製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、オルガノ珪素化合物で変性されている天然の酸化物又は珪酸塩の填料及びその製造法に関する。

予処理によつて酸化物填料と異なる化学的組成の有機ポリマーとの間の結合及びこれと共にポリマー中の填料の補強性を改良するために、酸化物の表面をオルガノ珪素化合物で処理する

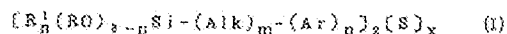
ことは公知である。

このためには、例えば該当するオルガノ珪素化合物を有機溶剤にとかし、続いてこの溶液で、例えばクレイを処理することができる(米国特許第3227675号明細書)。

米国特許第3567880号明細書からは、水に懸濁したカオリンをメルカプトシラン及びアミノシランで変性することは公知である。しかし該当するオルガノ珪素化合物は変性に必要な量で水溶性であるので、この場合にも填料の処理は溶液から行なう。

本発明の目的は、水に不溶のオルガノ珪素化合物で変性し、ゴムと相溶性の酸化物又は珪酸塩の微細な填料及びその製造法を得ることであり、その際水に不溶であるものにも拘らず、溶剤を有しないで水相で作業することができる。

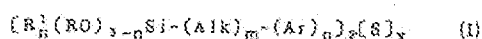
本発明の課題は、ゴムと相溶性で表面で少くともオルガノ珪素化合物で変性されている天然の酸化物又は珪酸塩の填料であり、この化合物は水に不溶であり、式(1)：



(式中R及びR'は炭素原子1～4個を有するアルキル基、フェニル基を表わし、この場合すべてのR及びR'基はそれぞれ同一又は異なるものであつてもよく、RはC₁～C₄-アルキル-C₁～C₄-アルコキシ基を表わし、nは0、1又は2であり、Alkは炭素原子1～6個を有する2個の直鎖状又は分枝状炭化水素基を表わし、mは0又は1であり、Arは炭素原子6～12個を有するアリーレン基を表わし、pは0又は1であるが、pとmとは同時に0ではなく、xは2～8である)に相応する。

本発明のもう1つの課題は、表面で少くともオルガノ珪素化合物で変性されている天然の酸化物又は珪酸塩の填料の製造法であり、この方法は

(a) 式(1)：



(式中R及びR'は炭素原子1～4個を有するアルキル基、フェニル基を表わし、この場合すべてのR及びR'基はそれぞれ同一又は異なるものであつてもよく、RはC₁～C₄-アルキル-C₁～C₄-アルコキシ基を表わし、nは0、1又は2であり、Alkは炭素原子1～6個を有する2個の直鎖状又は分枝状炭化水素基を表わし、mは0又は1であり、Arは炭素原子6～12個を有するアリーレン基を表わし、pは0又は1であるが、pとmとは同時に0ではなく、xは2～8である)の水に不溶のオルガノ珪素化合物少くとも80重量%までを、水に場合により界面活性剤の存在で乳化させ、

(b) このエマルジョンを、酸化物又は珪酸塩の微細な填料又は種々の填料混合物の水懸濁液と、温度10～50℃、好ましくは室温で撹拌しながら混合し、

(c) 場合により混合物を温度50～100℃、好ましくは60～80℃で加熱し、

(d) 10～120分間、好ましくは30～60

分間後に変性された原料を蒸別し、温度100～150で、好ましくは105～120で乾燥するか又は懸濁液を噴霧乾燥することを特徴とする。

式(1)のオルガノ珪素化合物は、単独か又は種々の化合物の混合物として水に乳化させてもよい。この化合物の全量が懸濁液と混合した後に3重量%以下(水懸濁液に対して)である場合には、エマルジョンの形成を促進するために、界面活性剤を添加する。

これは、オルガノ珪素化合物の濃度が3重量%以上の場合には、有効ではあるがもはや不要である。

エマルジョンは、好ましくは室温で製造する。しかしながら水エマルジョンの沸点までの温度も適当である。

製造したエマルジョン中のオルガノ珪素化合物の濃度は、エマルジョンの全量に対して10～80重量%、好ましくは20～50重量%である。

シリルメチル)・オリゴサルファイド及び殊にジ・、トリ・、テトラ・、ペンタ・、ヘキササルファイドその他、更にビス・(2-トリメトキシ・、-トリエトキシ・、-トリメトキシエトキシ・、-トリプロポキシ・及びトリ・n-及び-1-ブトキシ-エチル)・オリゴサルファイド及び殊にジ・、トリ・、テトラ・、ペンタ・、ヘキササルファイドその他、更にビス・(3-トリメトキシ・、-トリエトキシ・、-トリメトキシエトキシ・、-トリプロポキシ・、-トリ・n-ブトキシ・及びトリ・1-ブトキシ-プロピル)オリゴサルファイド及び更にジ・、トリ・、テトラサルファイド〜オクタサルファイド、更に相応するビス・(3-トリアルコキシシリルインプロチル)・オリゴサルファイド、相応するビス・(4-トリアルコキシシリルプロチル)・オリゴサルファイドである。選んだ式(1)の比較的簡単な構造のこれらのオルガノシランのうち、更にビス・(3-トリメトキシ・、トリエトキシ・及びトリプロポキシ

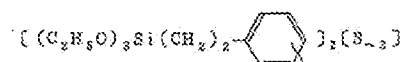
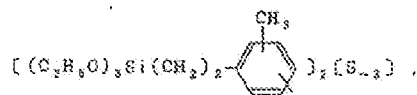
エマルジョンの pH は、填料懸濁液の pH と同じようにエマルジョンの混和後に弱酸性又は弱アルカリ性であるが、好ましくは pH 約7である。

水に不溶性とは、次のことである：

エマルジョン(界面活性剤を有しない)を填料懸濁液と混合した後に、填料粒子の固りに所望の pH 及び濃度の範囲内でオルガノ珪素化合物の透明な溶液が生じない。むしろ分離相の水とオルガノ珪素化合物とが存在する。前述の式(1)のオリゴサルファイドのオルガノシランは公知であり、公知方法によつて製造することができる。好ましく使用されるオルガノシランの例は、例えばベルギー特許第787,891号明細書によつて製造することのできるビス・(トリアルコキシシリル・アルキル)・オリゴサルファイド例えばビス・(トリメトキシ・、-トリエトキシ・、-トリメトキシエトキシ・、-トリプロポキシ・、-トリブトキシ・、-トリ・1-プロポキシ・及び-トリ・1-ブトキシ・

リルプロピル)・オリゴサルファイド及びジ・、トリ・、テトラ・及びペンタサルファイド、殊に置換原子2、3又は4個を有するトリエトキシ化合物及びこれらの混合物が好ましい。式(1)ではAlkは、2個の直鎖状又は分枝状炭化水素基、好ましくは炭素原子1～4個を有する直鎖状炭素連鎖を有する飽和のアルキレン基である。

特に適当なのは構造式：



を有するシラン及びこれらのメトキシ同族体である(ドイツ特許公開公報第2558191号によつて製造することができる)。

界面活性剤としては、好ましくは非イオン性、陰イオン性及び陽イオン性界面活性剤を使用する。エマルジョン中のその濃度は1～7重量%、

好ましくは3〜5重量%である。

かゝる界面活性剤の例は、アルキルフェノールポリグリコールエーテル、アルキルポリグリコールエーテル、ポリグリコール、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルベンゾトリメチルアンモニウム塩、アルキルベンゾールスルホネート、アルキル水素サルフェート、アルキルサルフェートである。

変性すべき天然の填料並びにこれらの填料2種又は数種の混合物に、それ自体ゴム工業で公知の填料である。その適性に重要な必要條件は、オルガノ硅素化合物のアルコキシ基と反応することのできる填料粒子表面のOH基の存在である。ゴムと相容性でありかつこの使用に対して必要な微細性を有する酸化物又は硅酸塩の填料である。

天然の硅酸塩としては、特にカオリン又はクレイが適当である。しかしながら硅藻土も使用することができる。

くばいゆるジエン-エラストマーである。このゴム類には、例えば場合により油をのばした天然及び合成のゴム、例えば天然ゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエン-スチロールゴム、ブタジエン-アクリルニトリルゴム、ブチルゴム、エチレン、プロピレンからなるターポリマー、例えば非共軛ジエンが挙げられる。更に前記ゴムとのゴム混合物には、次の付加的ゴムが該当する：カルボキシルゴム、エポキシドゴム、トランス-ポリペンタナマー、ハロゲン化ブチルゴム、2-クロル-ブタジエンからなるゴム、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー、場合により天然ゴムの化学的誘導体並びに変性された天然ゴム。好ましくは天然ゴム及びポリイソプレンゴムを、実際に単独か又は相互に混合して及び/又はそれぞれ前記ゴムと混合して使用する。

変性された填料は、これに含まれたオルガノ硅素化合物の重量成分がゴムの成分に対して0.3

酸化物填料としては、例えば天然の産出から得られる酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム又は-三水和物及び二酸化チタンが挙げられる。

エマルジョンは填料懸濁液と、オルガノ硅素化合物の濃度が填料の量に対して0.3〜1.5重量%、好ましくは0.3〜2重量%であるような量で混合する。

変性された填料は、乾燥填料に対してオルガノ硅素化合物0.3〜1.5重量%、好ましくは0.3〜2重量%を含有する。

この填料は、ゴム工業で常法で製造される加硫-及び成形することのできるゴム混合物で使用するのに適当である。

填料の表面で場合により吸着された界面活性剤の不利な作用は、立証することができない。

適当なゴムの種類には、なお二重結合を有し硫黄並びに加硫促進剤でエラストマーに架橋し得るすべてのゴム及びその混合物が挙げられる。殊にこれはハロゲンを含まないゴム類、好まし

〜1.0重量%、好ましくは0.3〜2重量%の量で混和する。

この場合、もちろん、填料の指定された全成分は加硫し得るゴム混合物中で考慮しなければならない。

これは、使用すべき填料の全量並びに部分的量が変性されていてもよいことを表わす。後の場合には、なお不十分な部分は更に変性されていない形で混和することができる。

本発明によつて製造した変性された填料は、加硫ゴム混合物でオルガノ硅素混合物と填料とを別々に混入した混合物と比較して、ゴムの工業的性質の著しい改良をもたらす。

水溶性オルガノ硅素化合物で変性した填料を有する加硫物に対して、本発明によつて製造した填料を含有するゴム加硫物の優位が判明する。変性された填料は、次のゴム混合物で測定する：試験処方物1（天然ゴム）

SMR 5, ML 4 = 58

100

填料

100

ZnO, RS	5
ステアリン酸	2
アグエライト・スタライト (Agerite Stalite)	1
シルク・ライト (Circo Light) R.P.A.	4
MBTS	1.25
硫黄	2.75

試験処方物 2 (SBR 1500)

アメリカール (Ameripol) 1502	100
填 料	150
ZnO, RS	3
ステアリン酸	1
D.E.G.	3
TMTD	0.1
TBBS	1.5
硫黄	2

使用した乳化剤、オルガノ硫黄化合物及び填料は、次の生成物である：

乳化剤

Marlophen 812 = ノニルフェノールポリグリコールエー

(CWH) テル (エチレンオキシド単位 12)
 Marlophen 820 = ノニルフェノールポリグリコールエー
 (CWH) テル (エチレンオキシド単位 20)
 Marlowet GFW = アルキルフェノールポリグリコールエ
 (CWH) - テル

Barqua! MB 80 = アルキルジメチルベンジルアンモニウ
 ムクロリド (ロンザ)

オルガノ硫黄化合物

Si 69 = ビス-3-(トリエトキシシリル)プ
 (デグサ・アクチエン ロビル-テトラスルファン
 ジゼルンヤフト)

A 189 = メルカプトプロピルトリメトキシシラン
 (ユニオン・カーバイド社)

クレー

Suprex Clay (ヒューバ社), Hexafil (ECC), HEWP (ECC),
 Speswhite (ECC)

加硫物のゴムの工業的性質を判定するために、
 次の値を測定する：

圧力 = モジュラス DIN 53504 による

アイヤ・ストウンの反撥弾性 AD 20245 による

耐摩耗性 DIN 53516 による

圧縮歪 B ASTM D 395 による

グッドリッチ (Goodyear) の屈曲試験機 ASTM D 823 A による

次に実施例につき本発明を説明する。

例 1

濃度 40 g/l を有する界面活性剤水溶液に、
 Si 69 を、激しく攪拌しながら生じたエマルジ
 ヨン中の Si 69 の濃度が 90 g/l であるよう
 に添加する。調製後直ちにこのエマルジョン
 200 ml を、Suprex Clay 6 kg を水 2.5 kg にと
 かした懸濁液に 40℃ で攪拌しながら添加する。
 懸濁液を 85℃ に加熱し、続いて濾過し、乾燥
 した。試験ではこの加熱を放きした。乾燥物質
 を、先づ歯付き円板ミルで、続いてハンマーミ
 ルで粉砕した。

使用した乳化剤及びこれと天然ゴムと合成ゴ
 ムとで得られた結果 (モジュラス 300 によつ
 て表わした) は、第 1 表に記載されている。使
 用したすべての乳化剤を用いて、非処理 Suprex
 Clay を有する参照混合物に対して明らかな能率

の増大が得られたことを立証することができる。

第 1 表

使用した界面活性剤	キジュラス 300	
	天然ゴム	合成ゴム
Marlophen 812	9.6	7.4
Marlophen 812 (1)	8.3	7.6
Marlophen 920	8.9	8.7
Marwet GFW	9.6	9.2
Barquat MB 80	10.1	9.6
ドデシル硫酸ナトリウム	8.4	7.7
アルキルベンゾールスルホン	9.8	7.6
参照混合物 (非処理クレイ)	8.5	5.0

(1) 懸濁液を室温で攪拌した。

Suprex Clay を Si 69 で変性する際の種々の界面活性剤の作用

変性填料の改良された使用と共に、ゴムマトリクス中へ混合する際のシランの添加に対し、付加的に能率の増大を得ることができることが、例 2 に示されている。

例 2

処理法は、例 1 と同じようにして行なつた。乳化剤としては、Marlophen 812 を使用した。Suprex Clay 100 重量部に対してシランそれぞれ 0.3 重量部又は 0.45 重量部を添加した。比較するために、水に不溶の Si 69 と共に、この量の水溶性 A 189 を使用した。これで得られた生成物を、更に天然ゴム及び合成ゴムに混入した。比較するために、相応する濃度の Si 69 を直接にゴム混合物に混入した。第 2 表に得られた結果が記載されている。水に不溶の Si 69 に対して、填料の変性物はゴム混合物への別々の添加に優ることを立証することができる。

第 2 表

	シラン(重量部)	キジュラス 300	
		天然ゴム	合成ゴム
Suprex Clay	(0)	2.5	4.6
"	Si 69 (0.3) 別々の添加	8.1	7.1
"	Si 69 (0.45) "	8.6	6.2
"	Si 69 (0.3) で変性	8.9	8.6
"	Si 69 (0.45) "	9.6	10.0
"	A 189 (0.3) "	8.3	6.2
"	A 189 (0.45) "	5.3	7.1

ゴム混合物へのシランシランの別々の添加と Suprex Clay との比較

例 3 には、他の填料での作用を示す。

例 3

3 種の異なる填料を、填料 100 重量部に対して Si 69 0.5 重量部で水懸濁液で変性した。Hexafil 15 kg を水 20 kg にとかした懸濁液に、Si 69 80 g を、濃度 40 g/l を有する Marlowet GFW の懸濁液 200 ml にとかしたエマルジョンを室温で攪拌しながら添加した。30 分間後に懸濁液をポリキの容器に詰め、乾燥器で乾燥した。後処理は、例 1 のようにして行なつた。同じ方法を HEWF で行ない、その場合使用量を次のように変えた：HEWF 15 kg、水 86 kg、Si 69 75 g。第 3 のものとしては、Speswhite スラリー 30 kg (= 167 g/ml、固含量 1.1 g/g) を、Marlowet GFW 懸濁液 (濃度 40 g/l) 200 ml にとかした Si 69 100 g と反応させた。天然ゴムと合成ゴムとの試験結果は、第 3 表に記載されている。この場合にもキジュラスの明らかな増大を挙げることができる。

第 3 表

	天然ゴム			合成ゴム	
	モジュラス100	モジュラス300	モジュラス100	モジュラス300	
Hexafill (変性) ⁽¹⁾	3.8	11.2	5.4	8.3	
" (非変性)	3.3	8.6	4.1	8.2	
NEWP (変性) ⁽¹⁾	3.6	11.7	5.9	12.8	
" (非変性)	3.5	8.9	3.5	6.3	
Speswhite (変性) ⁽¹⁾	9.5	もはや測定できない	9.9	もはや測定できない	
" (非変性)	6.7	12.7	6.4	8.0	

(1) 例 3 による

非変性性填料とと比較した天然ゴムのモジュラスの増大

例 4

例 3 に記載のような Speswhite を、種々の量の Si 69 で変性した。填料 100 重量部に対して、Si 69 0.5, 1, 1.8, 2.5 及び 3.5 重量部を使用した。このためには Marlowet CFW 200 ml に適量量の Si 69 を添加した。最大濃度 3.5 重量部では、界面活性剤を放した。それというのもこの比較的大きい量は付加的溶解助剤を必要としないからである。比較物質として、Speswhite スラリーを、他の添加剤を有しないで同じようにして後処理した。後処理は前述の例に記載のように行なつた。天然ゴム及び合成ゴムの測定したゴムの工業的データは、第 4 表及び第 5 表に記載されている。0.5 重量部以上の大量の Si 69 を添加して、更に性質の改良を得ることができる。

第 4 表

Si 69 (重量部)	モジュラス100	耐摩耗性	圧縮率	ブライヤ・ストウンの反撥弾性	グッドリッチ (Goodrich) の混成試験機
0	6.7	332	55.8	515	149
0.5	9.5	267	38.9	535	111
1	10.7	298	33.0	538	103
1.8	10.7	290	31.6	540	100
2.5	11.0	269	30.0	53.6	98
3.5	11.3	234	28.3	58.9	95

天然ゴムの変性 Speswhite

第 5 表

Si 69 (重量部)	モジュラス100	耐摩耗性	圧縮率	ブライヤ・ストウンの反撥弾性	グッドリッチ (Goodrich) の混成試験機
0	6.4	271	46.6	363	10分間後に 解分解
0.5	9.9	258	28.6	37.9	194
1	10.8	256	22.0	37.8	141
1.8	11.5	280	21.5	40.5	127
2.5	12.1	238	19.6	41.3	117
3.5	11.9	261	19.3	39.0	123

合成ゴムの変性 Speswhite

例 5

クレイの性質に対する乳化剤の影響を試験した。

第 6 表

	モジュラス300 [mPa]			
	a) クレイ (非処理)	b) クレイ +Si 69	c) クレイ +CFW	d) クレイ +Si 69 +CFW
処方物 1 (天然ゴム)	7.7	8.2	7.7	9.1
処方物 2 (SBR 1500)	5.5	6.7	5.7	8.5

乳化剤は、この場合例えばモジュラス300で立証されたように、クレイのゴムの工業的性質に対して影響を有しないことが判明する(試料 a, c)。

分散液の量に対して Si 69 3 重量% 以下を含有するが、乳化剤を含有しない分散液の Si 69 でのクレイの変性は、モジュラス300の一定の改良を生ぜしめる(試料 b)。しかしながら

これは、填料分散液中の Si 69 の不十分な分配に基づいて十分な値をもたらすことができず、十分な値は乳化剤と組合せた同じ濃度の Si 69 を使用する場合に得られる(試料 d)。

代理人 井理士 矢 野 敏 雄

(ほか1名)

